

5

HAFTKLEBEMASSE AUF POLY (MEHT) ACRYLATBASIS

Die Erfindung betrifft Haftklebemassen auf Poly(meth)acrylatbasis, die eine gleichmäßige
10 Klebkraft über einen weiten Abzugsgeschwindigkeitsbereich aufweisen, sowie deren
Verwendung als Haftklebebänder.

Für industrielle Anwendungen werden sehr häufig Acrylathaftklebebänder eingesetzt.
Dies gilt insbesondere für Verklebungen, die in einem weiten Temperaturbereich vorge-
15 nommen werden oder wo Lösemittelbeständigkeit erforderlich ist, wo die Haftklebemasse
transparent sein sollte und letztendlich die Haftklebemasse unter Sauerstoff oder Ozon
auch nicht altern und somit witterungsstabil sein sollte.

Für diese Anwendungen haben sich Acrylathaftklebemassen bewährt. Ein Nachteil dieser
Haftklebemassen ist, dass Polyacrylate in der Regel relativ polar sind (durch die Vielzahl
20 der Estergruppierungen) und daher polare Wechselwirkungen mit dem Substrat ausbil-
den. Als Folge steigt mit der Zeit die Klebkraft an und das Haftklebeband lässt sich nur
schwer wieder entfernen. Eine weitere negative Eigenschaft ist die schwere Ablösbarkeit
von Acrylathaftklebemassen insbesondere bei hohen Abzugsgeschwindigkeiten. Mit
ansteigender Abzugsgeschwindigkeit nimmt ebenfalls die erforderliche Kraft zur Ablö-
25 sung des Acrylathaftklebebandes vom Substrat zu. Diese Eigenschaften sind nicht
erwünscht, da eine Vielzahl von Anwendungen existieren, wo nach einer bestimmten
Verklebungszeit das Haftklebeband wieder entfernt wird und dieser Vorgang zu meist von
Hand vorgenommen wird. Weiterhin sollte dieser Ablösegang sehr schnell und effizient
verlaufen, d. h. der Anwender möchte in kürzester Zeit das Haftklebeband wiederum
30 entfernen und hierfür einen möglichst geringen Arbeitsaufwand betreiben. Letztendlich
sollten auf dem verklebten Substrat keine Rückstände verbleiben, da diese wiederum
aufwendig entfernt werden müssten.

35

Haftklebmassen wurden bisher wenig im Hinblick auf eine variable Abzugsgeschwindigkeit untersucht.

5 In US 4,339,485 wurde die Abzugsgeschwindigkeit variiert zur Untersuchung des Releasematerials.

US 5,925,456 ist ein exemplarisches Beispiel für die Messung einer Acrylathaftklebmasse bei einer konstanten Abzugsgeschwindigkeit.

10 In US 4,358,494 wurde dagegen Polyacrylathaftklebebänder mit unterschiedlichen Abzugsgeschwindigkeiten abgerollt. Hier wurde bestätigt, dass die Kraft zum Abrollen dieser Haftklebebänder stark von der Abzugsgeschwindigkeit abhängt.

15 Somit besteht ein Bedarf für eine Acrylathaftklebmasse, die rückstandsfrei vom Substrat entfernt werden kann und über einen weiten Abzugsgeschwindigkeitsbereich eine gleichmäßige Sofortklebkraft besitzt.

20 Überraschenderweise und für den Fachmann nicht vorhersehbar wird die Aufgabe gelöst durch die erfindungsgemäßen Haftklebmassen, wie sie im Hauptanspruch sowie in den Unteransprüchen dargestellt sind.

25 Demnach betrifft die Erfindung eine Haftklebmasse auf Polyacrylatbasis, die ein Polymer mit 15 bis 40 Gew.-% Isobornylacrylat-Einheiten bezogen auf die Monomermischung enthält. Die daraus hergestellte Haftklebmasse besitzt in einem Abzugsgeschwindigkeitsbereich von 0,1 cm/Minute bis 100 m/Minute eine Klebkraft (im Sinne einer Sofortklebkraft; Schälwinkel 180°, vgl. Test A) in einem Toleranzbereich von $\pm 15\%$, d.h., dass eine mit dieser Haftklebmasse hergestellte wiederlösbare Klebverbindung, beispielsweise auf Stahl, mit einem gleichbleibenden Kraftaufwand, weitgehend unabhängig von der Abzugsgeschwindigkeit, wieder gelöst werden kann.

30 Vorzugsweise enthält die Haftklebmasse ein Polymer aus einer Monomermischung aus zumindest den folgenden Komponenten:

a) 60 bis 85 Gew.-% (bezogen auf die Monomermischung) Acrylsäureester und/oder Methacrylsäureester mit der folgenden Formel $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}_1)(\text{COOR}_2)$,
35 wobei $\text{R}_1 = \text{H}$ oder CH_3 und R_2 ein linearer oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 14 C-Atomen

men ist,

b) 10 bis 40, vorzugsweise 15 bis 40 Gew.-% (bezogen auf die Monomermischung) Isobornylacrylat.

Die Angaben in Gewichtsprozent beziehen sich auf diese Grundmischung. Es können
5 weitere Komponenten vorgesehen sein, wobei sich dann die Gewichtsanteile bezogen auf das Gesamtgewicht entsprechend verschieben. Die Mindestmenge Isobornylacrylat sollte, wie an den Beispielen zu dieser Erfindung zu ersehen, deutlich über 5 Gew.-% liegen, um eine Vergleichmäßigung der Abzugskräfte über die Geschwindigkeit erreichen zu können. Eine sinnvolle Untergrenze kann jedoch im Einzelfall am Anwendungsfall
10 erprobt werden.

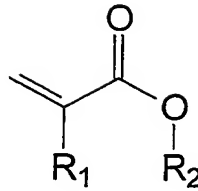
Sehr bevorzugt werden für Monomere im Sinne der Komponente a) Acrylmonomere eingesetzt, die Acryl- und Methacrylsäureester mit Alkylgruppen bestehend aus 4 bis 14 C-Atomen, bevorzugt 4 bis 9 C-Atomen umfassen. Spezifische Beispiele, ohne sich durch
15 diese Aufzählung einschränken zu wollen, sind n-Butylacrylat, n-Pentylacrylat, n-Hexylacrylat, n-Heptylacrylat, n-Octylacrylat, n-Nonylacrylat, Laurylacrylat und deren verzweigten Isomere, wie z.B. 2-Ethylhexylacrylat oder Isooctylacrylat. Weitere einzusetzende Verbindungsklassen, die ebenfalls, bevorzugt in geringen Mengen, unter a) hinzugesetzt werden können, sind z. B. die korrespondierenden Methacrylate.

20 In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Haftklebmasse sind der Monomermischung als Komponente c) bis zu 30 Gew.-% olefinisch ungesättigte Monomere mit funktionellen Gruppen zugesetzt.

25 Für die Monomere der Komponente c) werden Vinylester, Vinylether, Vinylhalogenide, Vinylidenhalogenide, Vinylverbindungen mit aromatischen Cyclen und Heterocyclen in α -Stellung eingesetzt. Auch hier seien nicht ausschließlich einige Beispiele genannt: Vinylacetat, Vinylformamid, Vinylpyridin, Ethylvinylether, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid und Acrylonitril. In einer weiteren sehr bevorzugten Vorgehensweise werden für die
30 Monomere der Komponente c) Monomere mit folgenden funktionellen Gruppen eingesetzt: Hydroxy-, Carboxy-, Epoxy-, Säureamid-, Isocyanato- oder Aminogruppen.

In einer weiteren vorteilhaften Variante werden für die Komponente c) Acrylmonomere entsprechend der folgenden allgemeinen Formel eingesetzt,

4



wobei R₁ = H oder CH₃ ist und der Rest -OR₂ die funktionelle Gruppe der Haftklebemasse darstellt oder beinhaltet und z.B. in einer besonders bevorzugten Auslegung eine H-Donor Wirkung besitzt, die eine UV-Vernetzung erleichtert.

Besonders bevorzugte Beispiele für die Komponente c) sind Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Allylalkohol, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Itaconsäure, Acrylamid und Glyceridylmethacrylat, Benzylacrylat, Benzylmethacrylat, Phenylacrylat, Phenylmethacrylat, t-Butylphenylacrylat, t-Butylphenylmethacrylat, Phenoxyethylacrylat, Phenoxyethylmethacrylat, 2-Butoxyethylmethacrylat, 2-Butoxyethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Cyanoethylmethacrylat, Cyanoethylacrylat, Gycerylmethacrylat, 6-Hydroxyhexylmethacrylat, N-tert.-Butylacrylamid, N-Methylolmethacrylamid, N-(Butoxymethyl)methacrylamid, N-Methylolacrylamid, N-(Ethoxymethyl)acrylamid, N-Isopropylacrylamid, Vinyllessigsäure, Tetrahydrofurfuryl-acrylat, β-Acryloyloxypropionsäure, Trichloracrylsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Aconitsäure, Dimethylacrylsäure, wobei diese Aufzählung nicht abschließend ist.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Haftklebemasse werden für die Komponente c) aromatische Vinylverbindungen eingesetzt, wobei bevorzugt die aromatischen Kerne aus C₄- bis C₁₈-Bausteinen bestehen und auch Heteroatome enthalten können. Besonders bevorzugte Beispiele sind Styrol, 4-Vinylpyridin, N-Vinylphthalimid, Methylstyrol, 3,4-Dimethoxystyrol, 4-Vinylbenzoesäure.

Zur Polymerisation werden die Monomere dermaßen gewählt, daß die resultierenden Polymere als Hitze-aktivierbare Haftklebmassen eingesetzt werden können, insbesondere derart, daß die resultierenden Polymere haftklebende Eigenschaften entsprechend des „Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology“ von Donatas Satas (van

Nostrand, New York 1989) besitzen. Für diese Anwendungen liegt die statische Glasübergangstemperatur des resultierenden Polymers vorteilhaft oberhalb 30 °C.

Zur Erzielung einer Glasübergangstemperatur $T_{G,A}$ der Polymere von $T_{G,A} \geq 30$ °C werden
5 entsprechend dem vorstehend gesagten die Monomere sehr bevorzugt derart ausgesucht und die mengenmäßige Zusammensetzung der Monomermischung vorteilhaft derart gewählt, dass sich nach der **Fox**-Gleichung (G1) (vgl. T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1 (1956) 123) der gewünschte $T_{G,A}$ -Wert für das Polymer ergibt.

10
$$\frac{1}{T_G} = \sum_n \frac{w_n}{T_{G,n}} \quad (G1)$$

Hierin repräsentiert n die Laufzahl über die eingesetzten Monomere, w_n den Massenanteil des jeweiligen Monomers n (Gew.-%) und $T_{G,n}$ die jeweilige Glasübergangstemperatur des Homopolymers aus den jeweiligen Monomeren n in K.

15 Zur Herstellung der Polyacrylathftklebmassen werden konventionelle radikalische Polymerisationen oder kontrollierte radikalische Polymerisationen durchgeführt. Für die radikalisch verlaufenden Polymerisationen werden bevorzugt Initiatorsysteme eingesetzt, die zusätzlich weitere radikalische Initiatoren zur Polymerisation enthalten, insbesondere
20 thermisch zerfallende radikalbildende Azo- oder Peroxo-Initiatoren. Prinzipiell eignen sich hierfür jedoch alle für Acrylate bekannten üblichen Initiatoren. Die Produktion von C-zentrierten Radikalen ist im Houben Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Vol. E 19a, S. 60 - 147 beschrieben. Diese Methoden werden in bevorzugter Weise in Analogie angewendet.

25 Beispiele für Radikalquellen sind Peroxide, Hydroperoxide und Azoverbindungen, als einige nicht ausschließliche Beispiele für typische Radikalinitiatoren seien hier genannt Kaliumperoxodisulfat, Dibenzoylperoxid, Cumolhydroperoxid, Cyclohexanonperoxid, Di-*t*-butylperoxid, Azodiisosaurebutyronitril, Cyclohexylsulfonylacetylperoxid, Diisopropyl-percarbonat, *t*-Butylperoktoat, Benzpinacol. In einer sehr bevorzugten Auslegung wird als
30 radikalischer Initiator 1,1'-Azo-bis-(cyclohexancarbonsäurenitril) (Vazo 88™ der Fa. DuPont) verwendet.

Die mittleren Molekulargewichte M_n der bei der kontrollierte radikalischen Polymerisation entstehenden Haftklebemassen werden derart gewählt, daß sie in einem Bereich von 20.000 und 2.000.000 g/mol liegen; speziell für die weitere Verwendung als Schmelzhaftkleber werden Haftklebemassen mit mittleren Molekulargewichten M_n von 100.000 bis 500.000 g/mol hergestellt. Die Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes erfolgt über Größenausschlußchromatographie (Gelpermeationschromatographie, SEC oder GPC) oder Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisations-Massenspektrometrie (MALDI-MS).

Die Polymerisation kann in Substanz, in Gegenwart eines oder mehrerer organischer Lösungsmittel, in Gegenwart von Wasser oder in Gemischen aus organischen Lösungsmitteln und Wasser durchgeführt werden. Es wird dabei angestrebt, die verwendete Lösungsmittelmenge so gering wie möglich zu halten. Geeignete organische Lösungsmittel oder Gemische von Lösungsmitteln sind reine Alkane (Hexan, Heptan, Octan, Isooctan), aromatische Kohlenwasserstoffe (Benzol, Toluol, Xylol), Ester (Essigsäureethylester, Essigsäurepropyl-, butyl-, oder -hexylester), halogenierte Kohlenwasserstoffe (Chlorbenzol), Alkanole (Methanol, Ethanol, Ethylenglycol, Ethylenglycolmonomethylether) und Ether (Diethylether, Dibutylether) oder Gemische davon. Die wäßrigen Polymerisationsreaktionen können mit einem mit Wasser mischbaren oder hydrophilen Colösungsmittel versetzt werden, um zu gewährleisten, daß das Reaktionsgemisch während des Monomerumsatzes in Form einer homogenen Phase vorliegt. Vorteilhaft verwendbare Colösungsmittel für die vorliegende Erfindung werden gewählt aus der folgenden Gruppe, bestehend aus aliphatischen Alkoholen, Glycolen, Ethern, Glycolethern, Pyrrolidinen, N-Alkylpyrrolidinonen, N-Alkylpyrrolidonen, Polyethylenglycolen, Polypropylenglycolen, Amiden, Carbonsäuren und Salzen davon, Estern, Organosulfiden, Sulfoxiden, Sulfonen, Alkoholderivaten, Hydroxyetherderivaten, Aminoalkoholen, Ketonen und dergleichen, sowie Derivaten und Gemischen davon.

Die Polymerisationszeit beträgt – je nach Umsatz und Temperatur – zwischen 4 und 72 Stunden. Je höher die Reaktionstemperatur gewählt werden kann, das heißt, je höher die thermische Stabilität des Reaktionsgemisches ist, desto geringer kann die Reaktionsdauer gewählt werden.

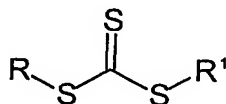
Zur Initiierung der Polymerisation ist für die thermisch zerfallenden Initiatoren der Eintrag von Wärme essentiell. Die Polymerisation kann für die thermisch zerfallenden Initiatoren durch Erwärmen auf 50 bis 160 °C, je nach Initiatortyp, initiiert werden.

Weiterhin kann es von Vorteil sein, die Polyacrylathftklebemasse über ein anionisches Polymerisationsverfahren herzustellen. Hier werden als Reaktionsmedium bevorzugt inerte Lösungsmittel verwendet, wie z.B. aliphatische und cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, oder auch aromatische Kohlenwasserstoffe.

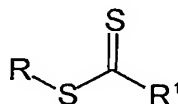
Das lebende Polymer wird in diesem Fall im allgemeinen durch die Struktur $P_L(A)-Me$ repräsentiert, wobei Me ein Metall der Gruppe I, wie z.B. Lithium, Natrium oder Kalium, und $P_L(A)$ ein wachsender Polymerblock aus den Monomeren A ist. Die Molmasse des herzustellenden Polymers wird durch das Verhältnis von Initiatorkonzentration zu Monomerkonzentration kontrolliert. Als geeignete Polymerisationsinitiatoren eignen sich z. B. n-Propyllithium, n-Butyllithium, sec-Butyllithium, 2-Naphthyllithium, Cyclohexyllithium oder Octyllithium, wobei diese Aufzählung nicht den Anspruch auf Vollständigkeit besitzt. Ferner sind Initiatoren auf Basis von Samarium-Komplexen zur Polymerisation von Acrylaten bekannt (Macromolecules, 1995, 28, 7886) und hier einsetzbar.

Weiterhin lassen sich auch difunktionelle Initiatoren einsetzen, wie beispielsweise 1,1,4,4-Tetraphenyl-1,4-dilithiobutan oder 1,1,4,4-Tetraphenyl-1,4-dilithioisobutan. Coinitiatoren lassen sich ebenfalls einsetzen. Geeignete Coinitiatoren sind unter anderem Lithiumhalogenide, Alkalimetallalkoxide oder Alkylaluminium-Verbindungen. In einer sehr bevorzugten Version sind die Liganden und Coinitiatoren so gewählt, daß Acrylatmonomere, wie z.B. n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, direkt polymerisiert werden können und nicht im Polymer durch eine Umesterung mit dem entsprechenden Alkohol generiert werden müssen.

Zur Herstellung von Polyacrylathftklebemassen mit einer engen Molekulargewichtsverteilung eignen sich auch kontrollierte radikalische Polymerisationsmethoden. Zur Polymerisation wird dann bevorzugt ein Kontrollreagenz der allgemeinen Formel eingesetzt:



(I)



(II)

worin R und R¹ unabhängig voneinander gewählt oder gleich sind

- verzweigte und unverzweigte C₁- bis C₁₈-Alkylreste; C₃- bis C₁₈-Alkenylreste; C₃- bis C₁₈-Alkynylreste;
 - C₁- bis C₁₈-Alkoxyreste
 - 5 - durch zumindest eine OH-Gruppe oder ein Halogenatom oder einen Silylether substituierte C₁- bis C₁₈-Alkylreste; C₃- bis C₁₈-Alkenylreste; C₃- bis C₁₈-Alkynylreste;
 - C₂-C₁₈-Hetero-Alkylreste mit mindestens einem O-Atom und/oder einer NR*-Gruppe in der Kohlenstoffkette, wobei R* ein beliebiger (insbesondere organischer) Rest sein kann,
 - 10 - mit zumindest einer Estergruppe, Aminogruppe, Carbonatgruppe, Cyanogruppe, Isocyanogruppe und/oder Epoxidgruppe und/oder mit Schwefel substituierte C₁-C₁₈-Alkylreste, C₃-C₁₈-Alkenylreste, C₃-C₁₈-Alkynylreste;
 - C₃-C₁₂-Cycloalkylreste
 - C₆-C₁₈- Aryl- oder Benzylreste
 - 15 - Wasserstoff
- darstellen.

Kontrollreagenzien des Typs (I) bestehen bevorzugt aus folgenden weiter eingeschränkten Verbindungen:

- 20 Halogenatome sind hierbei bevorzugt F, Cl, Br oder I, mehr bevorzugt Cl und Br. Als Alkyl-, Alkenyl- und Alkynylreste in den verschiedenen Substituenten eignen sich hervorragend sowohl lineare als auch verzweigte Ketten.

Beispiele für Alkylreste, welche 1 bis 18 Kohlenstoffatome enthalten, sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, t-Butyl, Pentyl, 2-Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, t-Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Hexadecyl und Octadecyl.

- 25 Beispiele für Alkenylreste mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen sind Propenyl, 2-Butenyl; 3-Butenyl, Isobutenyl, n-2,4-Pentadienyl, 3-Methyl-2-butenyl, n-2-Octenyl, n-2-Dodecenyl, Isododecenyl und Oleyl.

- Beispiele für Alkynyl mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen sind Propinyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, n-2-Octinyl und n-2-Octadecinyl.

- 30 Beispiele für Hydroxy-substituierte Alkylreste sind Hydroxypropyl, Hydroxybutyl oder Hydroxyhexyl.

Beispiele für Halogen-substituierte Alkylreste sind Dichlorobutyl, Monobromobutyl oder Trichlorohexyl.

Ein geeigneter C₂-C₁₈-Hetero-Alkylrest mit mindestens einem O-Atom in der Kohlenstoffkette ist beispielsweise -CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₃.

Als C₃-C₁₂-Cycloalkylreste dienen beispielsweise Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Trimethylcyclohexyl.

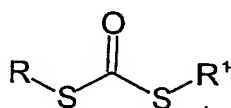
- 5 Als C₆-C₁₈-Arylreste dienen beispielsweise Phenyl, Naphthyl, Benzyl, 4-tert.-Butylbenzyl- oder weitere substituierte Phenyl, wie z.B. Ethyl, Toluol, Xylol, Mesitylen, Isopropylbenzol, Dichlorobenzol oder Bromtoluol.

Die vorstehenden Auflistungen dienen nur als Beispiele für die jeweiligen Verbindungsgruppen und besitzen keinen Anspruch auf Vollständigkeit.

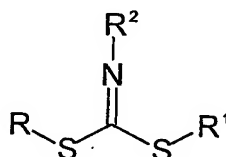
10

Weiterhin sind auch Verbindungen der folgenden Typen als Kontrollreagenzien einsetzbar

15



(III)

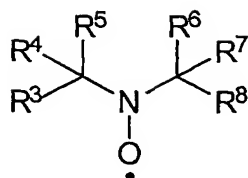


(IV)

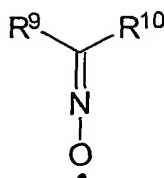
- 20 wobei R² ebenfalls unabhängig von R und R¹ aus der oben aufgeführten Gruppe für diese Reste gewählt werden kann.

- Beim konventionellen 'RAFT-Prozeß' wird zumeist nur bis zu geringen Umsätzen polymerisiert (WO 98/01478 A1), um möglichst enge Molekulargewichtsverteilungen zu realisieren. Durch die geringen Umsätze lassen sich diese Polymere aber nicht als Haftklebmassen und insbesondere nicht als Schmelzhaftkleber einsetzen, da der hohe Anteil an Restmonomeren die klebtechnischen Eigenschaften negativ beeinflusst, die Restmonomere im Aufkonzentrationsprozeß das Lösemittelrecyclat verunreinigen und die entsprechenden Selbstklebebänder ein sehr hohes Ausgasungsverhalten zeigen würden. Um diesen Nachteil niedriger Umsätze zu umgehen, wird in einer besonders bevorzugten Vorgehensweise die Polymerisation mehrfach initiiert.
- 25
- 30

- Als weitere kontrollierte radikalische Polymerisationsmethode können Nitroxid-gesteuerte Polymerisationen durchgeführt werden. Zur Radikalstabilisierung werden in günstiger Vorgehensweise Nitroxide des Typs (Va) oder (Vb) eingesetzt:
- 35



(Va)



(Vb)

5

10 wobei R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} unabhängig voneinander folgende Verbindungen oder Atome bedeuten:

- i) Halogenide, wie z.B. Chlor, Brom oder Iod
- ii) lineare, verzweigte, cyclische und heterocyclische Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, die gesättigt, ungesättigt oder aromatisch sein können,
- 15 iii) Ester $-COOR^{11}$, Alkoxide $-OR^{12}$ und/oder Phosphonate $-PO(OR^{13})_2$,
wobei R^{11} , R^{12} oder R^{13} für Reste aus der Gruppe ii) stehen.

20 Verbindungen der (Va) oder (Vb) können auch an Polymerketten jeglicher Art gebunden sein (vorrangig in dem Sinne, daß zumindest einer der oben genannten Reste eine derartige Polymerkette darstellt) und somit zum Aufbau der Blockcopolymere als Makroradikale oder Makroregler genutzt werden.

Mehr bevorzugt werden kontrollierte Regler für die Polymerisation von Verbindungen des Typs:

- 25 • 2,2,5,5-Tetramethyl-1-pyrrolidinyloxy (PROXYL), 3-Carbamoyl-PROXYL, 2,2-dimethyl-4,5-cyclohexyl-PROXYL, 3-oxo-PROXYL, 3-Hydroxylimine-PROXYL, 3-Aminomethyl-PROXYL, 3-Methoxy-PROXYL, 3-t-Butyl-PROXYL, 3,4-Di-t-butyl-PROXYL
- 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy pyrrolidinyloxy (TEMPO), 4-Benzoyloxy-TEMPO, 30 4-Methoxy-TEMPO, 4-Chloro-TEMPO, 4-Hydroxy-TEMPO, 4-Oxo-TEMPO, 4-Amino-TEMPO, 2,2,6,6-Tetraethyl-1-piperidinyloxy, 2,2,6-Trimethyl-6-ethyl-1-piperidinyloxy
- N-tert.-Butyl-1-phenyl-2-methyl propyl Nitroxid
- N-tert.-Butyl-1-(2-naphtyl)-2-methyl propyl Nitroxid
- 35 • N-tert.-Butyl-1-diethylphosphono-2,2-dimethyl propyl Nitroxid

- N-tert.-Butyl-1-dibenzylphosphono-2,2-dimethyl propyl Nitroxid
 - N-(1-Phenyl-2-methyl propyl)-1-diethylphosphono-1-methyl ethyl Nitroxid
 - Di-t-Butylnitroxid
 - Diphenylnitroxid
- 5 • t-Butyl-t-amyl Nitroxid

US 4,581,429 A offenbart ein kontrolliert radikalisches Polymerisationsverfahren, das als Initiator eine Verbindung der Formel R^1R^2N-O-Y anwendet, worin Y eine freie radikalische Spezies ist, die ungesättigte Monomere polymerisieren kann. Die Reaktionen weisen aber im allgemeinen geringe Umsätze auf. Besonders problematisch ist die Polymerisation von Acrylaten, die nur zu sehr geringen Ausbeuten und Molmassen abläuft. WO 98/13392 A1 beschreibt offenkettige Alkoxyaminverbindungen, die ein symmetrisches Substitutionsmuster aufweisen. EP 735 052 A1 offenbart ein Verfahren zur Herstellung thermoplastischer Elastomere mit engen Molmassenverteilungen. WO 96/24620 A1 beschreibt ein Polymerisationsverfahren, bei dem sehr spezielle Radikalverbindungen wie z. B. phosphorhaltige Nitroxide, die auf Imidazolidin basieren, eingesetzt werden. WO 98/44008 A1 offenbart spezielle Nitroxyle, die auf Morpholinen, Piperazinonen und Piperazindionen basieren. DE 199 49 352 A1 beschreibt heterozyklische Alkoxyamine als Regulatoren in kontrolliert radikalischen Polymerisationen. Entsprechende Weiterentwicklungen der Alkoxyamine bzw. der korrespondierenden freien Nitroxide verbessern die Effizienz zur Herstellung von Polyacrylaten (Hawker, Beitrag zur Hauptversammlung der American Chemical Society, Frühjahr 1997; Husemann, Beitrag zum IUPAC World-Polymer Meeting 1998, Gold Coast).

Als weitere kontrollierte Polymerisationsmethode läßt sich in vorteilhafter Weise zur Synthese der Polyacrylathafklebmassen die Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) einsetzen, wobei als Initiator bevorzugt monofunktionelle oder difunktionelle sekundäre oder tertiäre Halogenide und zur Abstraktion des(r) Halogenids(e) Cu-, Ni-, Fe-, Pd-, Pt-, Ru-, Os-, Rh-, Co-, Ir-, Ag- oder Au-Komplexe (EP 0 824 111 A1; EP 826 698 A1; EP 824 110 A1; EP 841 346 A1; EP 850 957 A1) eingesetzt werden. Die unterschiedlichen Möglichkeiten der ATRP sind ferner in den Schriften US 5,945,491 A, US 5,854,364 A und US 5,789,487 A beschrieben.

Zur Weiterentwicklung können den Polyacrylathafklebmassen Harze beigemischt sein.

Als zuzusetzende klebrigmachende Harze sind ausnahmslos alle vorbekannten und in

- der Literatur beschriebenen Klebharze einsetzbar. Genannt seien stellvertretend die Pinen-, Inden- und Kolophoniumharze, deren disproportionierte, hydrierte, polymerisierte, veresterte Derivate und Salze, die aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffharze, Terpenharze und Terpenphenolharze sowie C5-, C9- sowie andere Kohlenwasserstoffharze. Beliebige Kombinationen dieser und weiterer Harze können eingesetzt werden, um die Eigenschaften der resultierenden Klebmasse wunschgemäß einzustellen. Im allgemeinen lassen sich alle mit dem entsprechenden Polyacrylat kompatiblen (löslichen) Harze einsetzen, insbesondere sei verwiesen auf alle aliphatischen, aromatischen, alkylaromatischen Kohlenwasserstoffharze, Kohlenwasserstoffharze auf Basis reiner Monomere, hydrierte Kohlenwasserstoffharze, funktionelle Kohlenwasserstoffharze sowie Naturharze. Auf die Darstellung des Wissensstandes im „Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology“ von Donatas Satas (van Nostrand, 1989) sei ausdrücklich hingewiesen.
- Weiterhin können optional Weichmacher (Plastifizierungsmittel), Füllstoffe (z. B. Fasern, Ruß, Zinkoxid, Titandioxid, Kreide, Voll- oder Hohlglaskugeln, Mikrokugeln aus anderen Materialien, Kieselsäure, Silikate), Keimbildner, Blähmittel, Compoundierungsmittel und/oder Alterungsschutzmittel, z.B. in Form von primären und sekundären Antioxidantien oder in Form von Lichtschutzmitteln zugesetzt sein.
- Die bevorzugt nach einem der vorstehend geschilderten Verfahren hergestellten Polyacrylate werden vorteilhaft im Weiteren vernetzt, wobei besonders bevorzugt thermische Vernetzer eingesetzt werden, die unter Temperatureinwirkung reagieren.
- Als Vernetzer eignen sich z. B. Metallchelate, multifunktionelle Isocyanate oder multifunktionelle Amine. Für den Fall einer zusätzlichen Vernetzung über einen radikalischen Mechanismus lassen sich auch multifunktionelle Acrylate vorteilhaft als Vernetzer verwenden.
- Als thermische Vernetzer eignen sich z. B. Aluminium-(III)-acetylacetonat, Titan-(IV)-acetylacetonat oder Eisen-(III)-acetylacetonat. Es lassen sich aber auch z.B. die entsprechenden Zirkoniumverbindungen zur Vernetzung einsetzen. Neben den Acetylacetonaten eignen sich ebenfalls die entsprechenden Metallalkoxide, wie z.B. Titan-(IV)-n-butoxid oder Titan-(IV)-isopropoxid.
- Weiterhin lassen sich zur thermischen Vernetzung ebenfalls multifunktionelle Isocyanate einsetzen, wobei hier besonders auf Isocyanate der Firma Bayer mit dem Handelsnamen

Desmodur™ hingewiesen sei. Weitere Vernetzer können multifunktionelle Epoxide, Aziridine, Oxazolidine oder Carbodiimide sein.

5 Vor der Vernetzung werden die Polyacrylate vorteilhaft auf einen Träger aufgetragen. Die Beschichtung erfolgt aus Lösung oder aus der Schmelze auf das Trägermaterial. Für den Auftrag aus der Schmelze wird das Lösemittel bevorzugt in einem Aufkonzentrationsextruder unter vermindertem Druck abgezogen, wobei beispielsweise Ein- oder Doppelschneckenextruder eingesetzt werden können, die vorteilhaft das Lösemittel in verschiedenen oder gleichen Vakuumstufen abdestillieren und über eine Feedvorwärmung verfü-

10 gen. Das Polyacrylat wird dann auf dem Träger vernetzt.

Als Trägermaterialien für die Haftklebmasse, beispielsweise für Haftklebeblätter, werden die dem Fachmann geläufigen und üblichen Materialien, wie Folien (Polyester, PET, PE, PP, BOPP, PVC), Vliese, Schäume, Gewebe und Gewebefolien sowie Trennpapier

15 (Glassine, HDPE, LDPE) verwendet. Diese Aufzählung ist nicht abschließend.

Zu einer optionalen Vernetzung mit UV-Licht können den Polyacrylathaftklebmassen UV-absorbierende Photoinitiatoren zugesetzt werden. Nützliche Photoinitiatoren, welche sehr gut zu verwenden sind, sind Benzoinether, wie z. B. Benzoinmethylether und Benzoinisopropylether, substituierte Acetophenone, wie z. B. 2,2-Diethoxyacetophenon (erhältlich als Irgacure 651® von Fa. Ciba Geigy®), 2,2-Dimethoxy-2-phenyl-1-phenyl-

20 ethanon, Dimethoxyhydroxyacetophenon, substituierte Ketole, wie z. B. 2-Methoxy-2-hydroxypropiophenon, aromatische Sulfonylchloride, wie z. B. 2-Naphthyl sulfonylchlorid, und photoaktive Oxime, wie z. B. 1-Phenyl-1,2-propandion-2-(O-ethoxycarbonyl)oxim.

25 Die oben erwähnten und weitere einsetzbare Photoinitiatoren und andere vom Typ Norrish I oder Norrish II können folgenden Reste enthalten: Benzophenon-, Acetophenon-, Benzil-, Benzoin-, Hydroxyalkylphenon-, Phenylcyclohexylketon-, Anthrachinon-, Trimethylbenzoylphosphinoxid-, Methylthiophenylmorpholinketon-, Aminoketon-, Azobenzoin-, Thioxanthon-, Hexarylbisimidazol-, Triazin-, oder Fluorenon, wobei jeder dieser Reste zusätzlich mit einem oder mehreren Halogenatomen und/oder einer oder mehreren Alkyloxygruppen und/oder einer oder mehreren Aminogruppen oder Hydroxygruppen substituiert sein kann. Ein repräsentativer Überblick wird von Fouassier: „Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring: Fundamentals and Applications“, Hanser-Verlag,

30 München 1995, gegeben. Ergänzend kann Carroy et al. in „Chemistry and Technology of

35

UV and EB Formulation for Coatings, Inks and Paints", Oldring (Hrsg.), 1994, SITA, London herangezogen werden.

5 Weiterhin ist es möglich, die Polyacrylathaftklebemasse mit Elektronenstrahlen zu ver-
netzen. Typische Bestrahlungsvorrichtungen, die zum Einsatz kommen können, sind
Linearkathodensysteme, Scannersysteme bzw. Segmentkathodensysteme, sofern es
sich um Elektronenstrahlbeschleuniger handelt. Eine ausführliche Beschreibung des
10 Stands der Technik und die wichtigsten Verfahrensparameter findet man bei Skelhorne,
Electron Beam Processing, in Chemistry and Technology of UV and EB formulation for
Coatings, Inks and Paints, Vol. 1, 1991, SITA, London. Die typischen Beschleunigungs-
spannungen liegen im Bereich zwischen 50 kV und 500 kV, vorzugsweise 80 kV und 300
kV. Die angewandten Streudosen bewegen sich zwischen 5 bis 150 kGy, insbesondere
zwischen 20 und 100 kGy.

15 Schließlich betrifft die Erfindung die Verwendung der vorstehend beschriebenen Haftkle-
bemassen beziehungsweise der wie vorstehend beschrieben hergestellten Haftklebe-
massen für ein ein- oder doppelseitiges Klebeband, bestehend aus zumindest einem
Träger und einer Schicht einer Haftklebemasse.

20 Eine vorteilhafte Verwendung liegt dabei in einem Klebeband, welches einen mehr-
schichtigen Produktaufbau besitzt, wobei zumindest eine der Schichten aus einer erfin-
dungsgemäßen Haftklebemasse besteht und bevorzugt eine Dicke von mindestens 5
µm, besonders bevorzugt von mindestens 10 µm aufweist.

25 Als Trägermaterialien für derartige Haftklebeebänder lassen sich besonders gut die im
vorstehenden bereits beschriebenen Trägermaterialien einsetzen.

Das erfindungsgemäße Polyacrylathaftklebemasse läßt sich rückstandsfrei und ohne
Zerstörung vom Substrat entfernen, so daß insbesondere entsprechend ausgerüstete
30 Klebeebänder reversibel auf verschiedenen Substraten verklebt werden können.
Besonders bevorzugt wird auf empfindlichen Oberflächen verklebt, die leicht geschädigt
werden können oder sich leicht deformieren lassen, wie z.B. Autolacke.

Die Anwendungen für solche Haftklebeebänder sind sehr vielfältig. In besonders bevor-
35 zugten Auslegungen werden die erfindungsgemäßen Haftklebemassen in Haftklebeebän-

5 dern eingesetzt, bei denen das Trägermaterial eine kurzfristige Schutzfunktion einnimmt, d.h. das Substrat wird geschützt gegenüber äußeren Einwirkungen, wie z.B. Wasser, Säure, Base, Hitze, Öl, Benzin, Diesel, weitere Flüssigkeiten, Farbe etc. . Nach Erfüllung der Schutzfunktion wird das Haftklebeband wieder entfernt. Für diese Anwendung werden besonders bevorzugt einseitige Haftklebebänder eingesetzt.

10 In einer weiteren bevorzugten Auslegung werden die erfindungsgemäßen Haftklebmassen in Haftklebebänder eingesetzt, die einer temporären Verklebung von Füge-
teilen dienen. Verklebt werden können hier die verschiedensten Materialien, wie z.B. Glas,
Papier, Kunststoffe, Metalle, Vliese, Gewebe, Textilien und Holz. In einer besonders
bevorzugten Auslegung werden die Füge-
teile nach einem bestimmten Zeitraum wieder
voneinander entfernt. Für diese Anwendungen werden besonders bevorzugt doppel-
seitige Klebebänder eingesetzt, die in einer sehr bevorzugten Auslegung aus zumindestens
15 3 Schichten aufgebaut sind, wobei die erfindungsgemäße Haftklebmasse zumindestens
die Ober- oder Unterseite des Haftklebebandes darstellt und die Mittelschicht die Träger-
schicht darstellt.

20 Weiterhin können die erfindungsgemäßen Haftklebmassen auch für Transferbänder
(Transfertapes) eingesetzt werden. Bei diesem Ausführungsbeispiel wird die erfindungs-
gemäße Haftklebmasse auf eine Trennfolie oder ein Trennpapier beschichtet, so dass
sich der Träger nach Aufbringen des Transferbandes von der Haftklebefolie abziehen
lässt und nur die Haftklebmasse-Schicht auf der Klebestelle zurücklässt. Der reine
Haftklebebandfilm wird beispielsweise zur temporären Verklebung von Füge-
teilen eingesetzt. Hierbei können die Füge-
teile auch bei hohen Geschwindigkeiten leicht vonein-
25 ander getrennt werden. Ebenso lassen sich die erfindungsgemäßen einseitigen Haftkle-
bebänder auch bei hohen Abzugsgeschwindigkeiten leicht vom Substrat entfernen.

Beispiele

Prüfmethoden

5

A1 – A3. Klebkraft

Die Prüfung der Schälfestigkeit (Klebkraft) erfolgte gemäß PSTC-1. Auf eine 25 µm dicke PET-Folie wird eine Haftklebeschicht mit 50 g/m² aufgebracht.

- 10 Ein 2 cm breiter Streifen dieses Musters wird auf eine Stahlplatte durch dreimaliges doppeltes Überrollen mittels einer 2 kg Rolle verklebt. Die Platte wird eingespannt und der Selbstklebestreifen über sein freies Ende an einer Zugprüfmaschine unter einem Schälwinkel von 180° mit einer Geschwindigkeit von 0.1 cm/min (Test A1), oder 1 m/min (Test A2) oder 100 m/min (Test 3) abgezogen.

15 B. Aufziehverhalten

Auf eine 25 µm dicke PET-Folie wird eine Haftklebeschicht mit 50 g/m² aufgebracht.

- 20 Ein 2 cm breiter Streifen dieses Musters wird auf eine Stahlplatte durch dreimaliges doppeltes Überrollen mittels einer 2 kg Rolle verklebt. Nach 96 stündiger Verklebung bei Raumtemperatur (23°C), Normaldruck und 50 % Luftfeuchtigkeit wird die Platte eingespannt und der Selbstklebestreifen über sein freies Ende an einer Zugprüfmaschine unter einem Schälwinkel von 180° mit einer Geschwindigkeit von 1 m/min abgezogen.

C. Gelpermeationschromatographie GPC

- 25 Die Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes M_n und der Polydispersität PD erfolgte über die Gelpermeationschromatographie. Als Eluent wurde THF mit 0,1 Vol.-% Trifluoressigsäure eingesetzt. Die Messung erfolgte bei 25 °C. Als Vorsäule wurde PSS-SDV, 5 µ, 10³ Å, ID 8,0 mm x 50 mm verwendet. Zur Auftrennung wurden die Säulen PSS-SDV, 5 µ, 10³ sowie 10⁵ und 10⁶ mit jeweils ID 8,0 mm x 300 mm eingesetzt. Die Probenkonzentration betrug 4 g/l, die Durchflußmenge 1,0 ml pro Minute. Es wurde gegen PMMA-
- 30 Standards gemessen.

Prüfmusterherstellung

Beispiel 1:

5 Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 2 L-Glasreaktor wurde mit 8 g Acrylsäure, 272 g 2-Ethylhexylacrylat, 120 g Isobornylacrylat und 266 g Aceton:Siedegrenzenbenzin 60/95 (1:1) befüllt. Nach 45 Minuten Durchleiten von Stickstoffgas unter Rühren wurde der Reaktor auf 58 °C hochgeheizt und 0,2 g Azoisobutyronitril (AIBN, Vazo 64™, Fa. DuPont) gelöst in 10 g Aceton hinzugegeben. Anschließend
10 wurde das äußere Heizbad auf 75 °C erwärmt und die Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 1 h Reaktionszeit wurde wiederum 0,2 g AIBN gelöst in 10 g Aceton hinzugegeben. Nach 5 Stunden Reaktionszeit wurden 0,8 g Bis-(4-tert.-Butylcyclohexanyl)-Peroxy-dicarbonat (Perkadox 16™, Fa Akzo Nobel) gelöst in 10 g Aceton hinzugegeben. Nach 6 Stunden wurde mit 100 g Siedegrenzenbenzin 60/95 ver-
15 dünnt. Nach 7 Stunden Reaktionszeit wurden 0,8 g Bis-(4-tert.-Butylcyclohexanyl)-Peroxy-dicarbonat (Perkadox 16™, Fa Akzo Nobel) gelöst in 10 g Aceton hinzugegeben. Nach 10 Stunden wurde mit 150 g Siedegrenzenbenzin 60/95 verdünnt. Die Reaktion wurde nach 24 h Reaktionszeit abgebrochen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend wurde das Polyacrylat mit 0,6 Gew.-% Aluminium-(III)-acetylacetonat (3
20 %ige Lösung Aceton) abgemischt, auf einen Feststoffgehalt von 30 % mit Siedegrenzenbenzin 60/95 verdünnt und dann aus Lösung auf eine PET-Folie auf beschichtet. Nach Trocknung für 30 Minuten bei 120 °C betrug der Masseauftrag 50 g/m². Zur Analyse der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A und B durchgeführt.

25 Beispiel 2:

Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 2 L-Glasreaktor wurde mit 8 g Acrylsäure, 312 g 2-Ethylhexylacrylat, 80 g Isobornylacrylat und 266 g Aceton:Siedegrenzenbenzin 60/95 (1:1) befüllt. Nach 45 Minuten Durchleiten von Stickstoffgas unter Rühren wurde der Reaktor auf 58 °C hochgeheizt und 0,2 g Azoisobutyronitril (AIBN, Vazo 64™, Fa. DuPont) gelöst in 10 g Aceton hinzugegeben. Anschließend
30 wurde das äußere Heizbad auf 75 °C erwärmt und die Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 1 h Reaktionszeit wurde wiederum 0,2 g AIBN gelöst in 10 g Aceton hinzugegeben. Nach 5 Stunden Reaktionszeit wurden 0,8 g Bis-(4-tert.-Butylcyclohexanyl)-Peroxy-dicarbonat (Perkadox 16™, Fa Akzo Nobel) gelöst in 10 g
35 Aceton hinzugegeben. Nach 6 Stunden wurde mit 100 g Siedegrenzenbenzin 60/95 ver-

dünnt. Nach 7 Stunden Reaktionszeit wurden 0,8 g Bis-(4-tert.-Butylcyclohexanyl)-Peroxy-dicarbonat (Perkadox 16™, Fa Akzo Nobel) gelöst in 10 g Aceton hinzugegeben. Nach 10 Stunden wurde mit 150 g Siedegrenzenbenzin 60/95 verdünnt. Die Reaktion wurde nach 24 h Reaktionszeit abgebrochen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend wurde das Polyacrylat mit 0,6 Gew.-% Aluminium-(III)-acetylacetonat (3 %ige Lösung Aceton) abgemischt, auf einen Feststoffgehalt von 30 % mit Siedegrenzenbenzin 60/95 verdünnt und dann aus Lösung auf eine PET-Folie auf beschichtet. Nach Trocknung für 30 Minuten bei 120 °C betrug der Masseauftrag 50 g/m². Zur Analyse der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A und B durchgeführt.

Beispiel 3:

Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 2 L-Glasreaktor wurde mit 8 g Acrylsäure, 332 g 2-Ethylhexylacrylat, 60 g Isobornylacrylat und 266 g Aceton:Siedegrenzenbenzin 60/95 (1:1) befüllt. Nach 45 Minuten Durchleiten von Stickstoffgas unter Rühren wurde der Reaktor auf 58 °C hochgeheizt und 0,2 g Azoisobutyronitril (AIBN, Vazo 64™, Fa. DuPont) gelöst in 10 g Aceton hinzugegeben. Anschließend wurde das äußere Heizbad auf 75 °C erwärmt und die Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 1 h Reaktionszeit wurde wiederum 0,2 g AIBN gelöst in 10 g Aceton hinzugegeben. Nach 5 Stunden Reaktionszeit wurden 0,8 g Bis-(4-tert.-Butylcyclohexanyl)-Peroxy-dicarbonat (Perkadox 16™, Fa Akzo Nobel) gelöst in 10 g Aceton hinzugegeben. Nach 6 Stunden wurde mit 100 g Siedegrenzenbenzin 60/95 verdünnt. Nach 7 Stunden Reaktionszeit wurden 0,8 g Bis-(4-tert.-Butylcyclohexanyl)-Peroxy-dicarbonat (Perkadox 16™, Fa Akzo Nobel) gelöst in 10 g Aceton hinzugegeben. Nach 10 Stunden wurde mit 150 g Siedegrenzenbenzin 60/95 verdünnt. Die Reaktion wurde nach 24 h Reaktionszeit abgebrochen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend wurde das Polyacrylat mit 0,6 Gew.-% Aluminium-(III)-acetylacetonat (3 %ige Lösung Aceton) abgemischt, auf einen Feststoffgehalt von 30 % mit Siedegrenzenbenzin 60/95 verdünnt und dann aus Lösung auf eine PET-Folie auf beschichtet. Nach Trocknung für 30 Minuten bei 120 °C betrug der Masseauftrag 50 g/m². Zur Analyse der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A und B durchgeführt.

Beispiel 4:

Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 2 L-Glasreaktor wurde mit 8 g Acrylsäure, 252 g 2-Ethylhexylacrylat, 140 g Isobornylacrylat und 266 g Aceton:Siedegrenzenbenzin 60/95 (1:1) befüllt. Nach 45 Minuten Durchleiten von Stickstoff-

gas unter Rühren wurde der Reaktor auf 58 °C hochgeheizt und 0,2 g Azoisobutyronitril (AIBN, Vazo 64™, Fa. DuPont) gelöst in 10 g Aceton hinzugegeben. Anschließend wurde das äußere Heizbad auf 75 °C erwärmt und die Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 1 h Reaktionszeit wurde wiederum 0,2 g AIBN
5 gelöst in 10 g Aceton hinzugegeben. Nach 5 Stunden Reaktionszeit wurden 0,8 g Bis-(4-tert.-Butylcyclohexanyl)-Peroxy-dicarbonat (Perkadox 16™, Fa Akzo Nobel) gelöst in 10 g Aceton hinzugegeben. Nach 6 Stunden wurde mit 100 g Siedegrenzenbenzin 60/95 verdünnt. Nach 7 Stunden Reaktionszeit wurden 0,8 g Bis-(4-tert.-Butylcyclohexanyl)-Peroxy-dicarbonat (Perkadox 16™, Fa Akzo Nobel) gelöst in 10 g Aceton hinzugegeben.
10 Nach 10 Stunden wurde mit 150 g Siedegrenzenbenzin 60/95 verdünnt. Die Reaktion wurde nach 24 h Reaktionszeit abgebrochen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend wurde das Polyacrylat mit 0,6 Gew.-% Aluminium-(III)-acetylacetonat (3 %ige Lösung Aceton) abgemischt, auf einen Feststoffgehalt von 30 % mit Siedegrenzenbenzin 60/95 verdünnt und dann aus Lösung auf eine PET-Folie auf beschichtet. Nach
15 Trocknung für 30 Minuten bei 120 °C betrug der Masseauftrag 50 g/m². Zur Analyse der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A und B durchgeführt.

Referenzbeispiel R1:

20 Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 2 L-Glasreaktor wurde mit 8 g Acrylsäure, 372 g 2-Ethylhexylacrylat, 20 g Isobornylacrylat und 266 g Aceton:Siedegrenzenbenzin 60/95 (1:1) befüllt. Nach 45 Minuten Durchleiten von Stickstoffgas unter Rühren wurde der Reaktor auf 58 °C hochgeheizt und 0,2 g Azoisobutyronitril (AIBN, Vazo 64™, Fa. DuPont) gelöst in 10 g Aceton hinzugegeben. Anschließend
25 wurde das äußere Heizbad auf 75 °C erwärmt und die Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 1 h Reaktionszeit wurde wiederum 0,2 g AIBN gelöst in 10 g Aceton hinzugegeben. Nach 5 Stunden Reaktionszeit wurden 0,8 g Bis-(4-tert.-Butylcyclohexanyl)-Peroxy-dicarbonat (Perkadox 16™, Fa Akzo Nobel) gelöst in 10 g Aceton hinzugegeben. Nach 6 Stunden wurde mit 100 g Siedegrenzenbenzin 60/95 verdünnt. Nach 7 Stunden Reaktionszeit wurden 0,8 g Bis-(4-tert.-Butylcyclohexanyl)-Peroxy-dicarbonat (Perkadox 16™, Fa Akzo Nobel) gelöst in 10 g Aceton hinzugegeben.
30 Nach 10 Stunden wurde mit 150 g Siedegrenzenbenzin 60/95 verdünnt. Die Reaktion wurde nach 24 h Reaktionszeit abgebrochen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend wurde das Polyacrylat mit 0,6 Gew.-% Aluminium-(III)-acetylacetonat (3 %ige Lösung Aceton) abgemischt, auf einen Feststoffgehalt von 30 % mit Siedegrenzen-
35

benzin 60/95 verdünnt und dann aus Lösung auf eine PET-Folie auf beschichtet. Nach Trocknung für 30 Minuten bei 120 °C betrug der Masseauftrag 50 g/m². Zur Analyse der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A und B durchgeführt.

5 Referenzbeispiel R2:

Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 2 L-Glasreaktor wurde mit 4 g Acrylsäure, 4 g Glycidylmethacrylat, 196 g 2-Ethylhexylacrylat, 196 g n-Butylacrylat und 266 g Aceton:Siedegrenzenbenzin 60/95 (1:1) befüllt. Nach 45 Minuten Durchleiten von Stickstoffgas unter Rühren wurde der Reaktor auf 58 °C hochgeheizt und 0,2 g Azoisobutyronitril (AIBN, Vazo 64™, Fa. DuPont) gelöst in 10 g Aceton hinzugegeben. Anschließend wurde das äußere Heizbad auf 75 °C erwärmt und die Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 1 h Reaktionszeit wurde wiederum 0,2 g AIBN gelöst in 10 g Aceton hinzugegeben. Nach 5 Stunden Reaktionszeit wurden 0.8 g Bis-(4-tert.-Butylcyclohexanyl)-Peroxy-dicarbonat (Perkadox 16™, Fa Akzo Nobel) gelöst in 10 g Aceton hinzugegeben. Nach 6 Stunden wurde mit 100 g Siedegrenzenbenzin 60/95 verdünnt. Nach 7 Stunden Reaktionszeit wurden 0.8 g Bis-(4-tert.-Butylcyclohexanyl)-Peroxy-dicarbonat (Perkadox 16™, Fa Akzo Nobel) gelöst in 10 g Aceton hinzugegeben. Nach 10 Stunden wurde mit 150 g Siedegrenzenbenzin 60/95 verdünnt. Die Reaktion wurde nach 24 h Reaktionszeit abgebrochen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend wurde das Polyacrylat mit 0.3 Gew.-% Zinkchlorid und 0.4 Gew.-% Desmodur™ L 75 (Fa. Bayer AG) abgemischt, auf einen Feststoffgehalt von 30 % mit Siedegrenzenbenzin 60/95 verdünnt und dann aus Lösung auf eine PET-Folie auf beschichtet. Nach Trocknung für 30 Minuten bei 120°C betrug der Masseauftrag 50 g/m². Zur Analyse der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A, B und C durchgeführt.

Referenzbeispiel R3:

Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 2 L-Glasreaktor wurde mit 8 g Acrylsäure, 272 g 2-Ethylhexylacrylat, 120 g Stearylacrylat und 266 g Aceton:Siedegrenzenbenzin 60/95 (1:1) befüllt. Nach 45 Minuten Durchleiten von Stickstoffgas unter Rühren wurde der Reaktor auf 58 °C hochgeheizt und 0,2 g Azoisobutyronitril (AIBN, Vazo 64™, Fa. DuPont) gelöst in 10 g Aceton hinzugegeben. Anschließend wurde das äußere Heizbad auf 75 °C erwärmt und die Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 1 h Reaktionszeit wurde wiederum 0,2 g AIBN gelöst in 10 g Aceton hinzugegeben. Nach 3 Stunden Reaktionszeit wurden 100 g Sie-

degrenzenbenzin 60/95 hinzugegeben. Nach 5 h Reaktionszeit wurden 0,8 g Bis-(4-tert.-Butylcyclohexanyl)-Peroxy-dicarbonat (Perkadox 16™, Fa Akzo Nobel) gelöst in 100 g Siedegrenzenbenzin 60/95 hinzugegeben. Nach 6 Stunden wurde mit 100 g Siedegrenzenbenzin 60/95 verdünnt. Nach 7 Stunden Reaktionszeit wurden 0,8 g Bis-(4-tert.-Butylcyclohexanyl)-Peroxy-dicarbonat (Perkadox 16™, Fa Akzo Nobel) gelöst in 10 g Aceton hinzugegeben. Die Reaktion wurde nach 24 h Reaktionszeit abgebrochen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend wurde das Polyacrylat mit 0,6 Gew.-% Aluminium-(III)-acetylacetonat (3 %ige Lösung Aceton) abgemischt, auf einen Feststoffgehalt von 30 % mit Siedegrenzenbenzin 60/95 verdünnt und dann aus Lösung auf eine PET-Folie auf beschichtet. Nach Trocknung für 30 Minuten bei 120 °C betrug der Masseauftrag 50 g/m². Zur Analyse der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A und B durchgeführt.

Referenzbeispiel R4:

Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 2 L-Glasreaktor wurde mit 8 g Acrylsäure, 272 g 2-Ethylhexylacrylat, 120 g Laurylacrylat und 266 g Aceton:Siedegrenzenbenzin 60/95 (1:1) befüllt. Nach 45 Minuten Durchleiten von Stickstoffgas unter Rühren wurde der Reaktor auf 58 °C hochgeheizt und 0,2 g Azoisobutyronitril (AIBN, Vazo 64™, Fa. DuPont) gelöst in 10 g Aceton hinzugegeben. Anschließend wurde das äußere Heizbad auf 75 °C erwärmt und die Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 1 h Reaktionszeit wurde wiederum 0,2 g AIBN gelöst in 10 g Aceton hinzugegeben. Nach 2 und 3 Stunden Reaktionszeit wurden jeweils 100 g Siedegrenzenbenzin 60/95 hinzugegeben. Nach 5 h Reaktionszeit wurden 0,8 g Bis-(4-tert.-Butylcyclohexanyl)-Peroxy-dicarbonat (Perkadox 16™, Fa Akzo Nobel) gelöst in 150 g Siedegrenzenbenzin 60/95 hinzugegeben. Nach 7 Stunden Reaktionszeit wurden 0,8 g Bis-(4-tert.-Butylcyclohexanyl)-Peroxy-dicarbonat (Perkadox 16™, Fa Akzo Nobel) gelöst in 100 g Siedegrenzenbenzin 60/95 hinzugegeben. Nach 9 Stunden Reaktionszeit wurde 100 g Siedegrenzenbenzin 60/95 hinzugegeben. Die Reaktion wurde nach 24 h Reaktionszeit abgebrochen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend wurde das Polyacrylat mit 0,6 Gew.-% Aluminium-(III)-acetylacetonat (3 %ige Lösung Aceton) abgemischt, auf einen Feststoffgehalt von 30 % mit Siedegrenzenbenzin 60/95 verdünnt und dann aus Lösung auf eine PET-Folie auf beschichtet. Nach Trocknung für 30 Minuten bei 120 °C betrug der Masseauftrag 50 g/m². Zur Analyse der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A und B durchgeführt.

Ergebnisse

Im folgenden wurden die klebtechnischen Eigenschaften der hergestellten Polymere untersucht. Die Referenzbeispiele R1 bis R4 wurden mit einbezogen, um hier den Einfluß des Isobornylacrylates zu untersuchen und alternative Comonomere zu testen.

Die Beispiele 1 bis 4 sind dagegen erfindungsgemäße Comonomerzusammensetzungen. In Tabelle 1 sind die klebtechnischen Daten aller Beispiele zusammengefasst – insbesondere unter Berücksichtigung der Abzugsgeschwindigkeit.

Tabelle 1:

Beispiel	KK auf Stahl sofort ^a [N/cm] Test A1	KK auf Stahl sofort ^b [N/cm] Test A2	KK auf Stahl sofort ^c [N/cm] Test A2
1	4,8	5,0	5,0
2	3,6	3,9	3,7
3	3,2	3,5	3,1
4	5,2	5,6	5,2
R1	2,4	3,0	3,5
R2	2,1	2,5	3,1
R3	0,8	2,0	7,5
R4	0,9	2,5	8,2

^aKK = Klebkraft auf Stahl bei 23 °C und 50 % Luftfeuchtigkeit; Abzugsgeschwindigkeit 0.1 cm/min.

^bKK = Klebkraft auf Stahl bei 23 °C und 50 % Luftfeuchtigkeit; Abzugsgeschwindigkeit 1 m/min.

^cKK = Klebkraft auf Stahl bei 23 °C und 50 % Luftfeuchtigkeit; Abzugsgeschwindigkeit 100 m/min.

Die in der Tabelle 1 aufgelisteten Daten verdeutlichen, daß die erfindungsgemäßen Polymere Haftklebmassen (Beispiele 1 bis 4) in einem Abzugsgeschwindigkeitsbereich von 0.1 cm/min bis 100 m/min eine nahezu konstante Klebkraft auf Stahl aufweisen.

Hier zeigt sich, dass insbesondere durch Zusatz von Isobornylacrylat als Comonomer sehr konstante Klebkräfte erzielt werden können. Die Beispiele 1 bis 4 belegen weiterhin, dass die Klebkraft sich nur in einem Bereich von kleiner ± 15 % variiert.

Zum Vergleich wurden die Referenzbeispiele R1 bis R4 analog untersucht. In Beispiel R1 wurde Isobornylacrylat als Comonomer eingesetzt, nur mit einem Anteil von 5 %. Durch die Absenkung des Anteils reduzierte sich die Konstanz in der Klebkraft in Abhängigkeit von der Abzugsgeschwindigkeit und der Bereich von kleiner ± 15 % wurde nicht mehr

5 eingehalten. Mit Referenzbeispiel R2 wurde ein Polyacrylat untersucht, das einen unterschiedlichen Vernetzungsmechanismus aufweist. Die Vernetzung über Glycidylmethacrylat führt aber auch nicht zu einer Verbesserung. Vielmehr streuen auch hier die Klebkräfte in Abhängigkeit von der Abzugsgeschwindigkeit von 2.1 bis 3.1 N/cm.

10 In Referenzbeispiel R3 wurde Stearylacrylat als Comonomer eingesetzt. Durch die Substitution von Isobornylacrylat zeigte sich, dass mit steigender Abzugsgeschwindigkeit die Klebkraft auf Stahl drastisch ansteigt. Bei 100 m/min wurde mit 7.5 N/cm der Ausgangswert von 0.8 N/cm mehr als verneunfacht. Ein ähnliches Bild zeigt sich für Referenzbeispiel R4. Auch die Substitution durch Laurylacrylat führte wiederum zu einer Verschlechterung.

15 Für die Anwendung als Haftklebeband mit temporärer Verklebung ist weiterhin das Aufziehverhalten von großer Bedeutung, da durch einen immensen Anstieg der Klebkräfte ebenfalls das Abziehverhalten selbst bei geringen Abzugsgeschwindigkeiten verschlechtert werden würde. Daher wurde in folgender Tabelle 2 noch mal das Aufziehverhalten aller Beispiele untersucht.

20

Tabelle 2:

Beispiel	KK auf Stahl sofort ^a [N/cm] Test A2	KK auf Stahl nach 96 h ^b [N/cm] Test b
1	5,0	5.1
2	3,9	4.2
3	3.5	3.9
4	5,6	5.6
R1	3,0	3.9
R2	2.5	3.4
R3	2,0	2,3
R4	2,5	2.5

^aKK = Klebkraft auf Stahl bei 23 °C und 50 % Luftfeuchtigkeit sofort nach der Verklebung gemessen; Abzugsgeschwindigkeit 1 m/min.

^bKK = Klebkraft auf Stahl bei 23 °C und 50 % Luftfeuchtigkeit nach 96 Stunden Verklebung; Abzugsgeschwindigkeit 1 m/min.

25

Die gemessenen Klebkräfte belegen, dass das Aufziehverhalten der erfindungsgemäßen Haftklebemassen sehr gering ist. Das Grenzbeispiel 3 zeigt mit einem Anstieg von 3.5 auf 3.9 N/cm den größten Anstieg. Auch die Referenzbeispiele R3 und R4 zeigen ein
5 sehr geringes oder gar kein Aufziehverhalten. Nur die Referenzbeispiele R1 und R2 ziehen deutlicher auf.

Patentansprüche

1. Haftklebmasse auf Polyacrylatbasis, enthaltend ein Polymer mit 10 bis 40 Gew.-% Isobornylacrylat-Einheiten bezogen auf die Monomermischung.
- 5 2. Haftklebmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein Polymer enthält aus einer Monomermischung aus zumindest den folgenden Komponenten:
 - a) 60 bis 85 Gew.-% (bezogen auf die Monomermischung) Acrylsäureester und/oder Methacrylsäureester mit der folgenden Formel $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}_1)(\text{COOR}_2)$,
10 wobei $\text{R}_1 = \text{H}$ oder CH_3 und R_2 ein linearer oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 14 C-Atomen ist,
 - b) 10 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 40 Gew.-% (bezogen auf die Monomermischung) Isobornylacrylat.
- 15 3. Haftklebmasse nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als weitere Komponente der Monomermischung
 - c) bis zu 30 Gew.-% olefinisch ungesättigte Monomere mit funktionellen Gruppen eingesetzt werden.
- 20 4. Haftklebmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass für die Monomere der Komponente a) Acryl- und Methacrylsäureester mit Alkylgruppen bestehend aus 4 bis 14 C-Atomen, bevorzugt 4 bis 9 C-Atomen eingesetzt werden.
- 25 5. Haftklebmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 4, gekennzeichnet durch die Beimischung von Klebharzen, insbesondere solchen, die mit den Polymeren verträglich sind, bevorzugt zu einem Gewichtsanteil bis zu 40 Gew.-%, sehr bevorzugt bis zu 30 Gew.-% bezogen auf die Haftklebmasse.
- 30 6. Haftklebmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Haftklebmasse Weichmacher, Füllstoffe, Keimbildner, Blähmittel, Compoundingmittel und/oder Alterungsschutzmittel zugesetzt sind.

7. Verwendung der Haftklebemasse nach einem der vorangegangenen Ansprüche für ein ein- oder doppelseitiges Klebeband oder Transferband, bestehend zumindest aus einem Träger und einer Schicht der Haftklebemasse.
- 5 8. Verwendung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke der Haftklebemasse-Schicht mindestens 5 μm , besonders bevorzugt mindestens 10 μm beträgt.
- 10 9. Verwendung nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass für den Träger als Trägermaterialien Folien, insbesondere aus Polyester, PET, PE, PP, BOPP, PVC, oder Vliese, Schäume, Gewebe und Gewebefolien oder Trennpapiere verwendet werden.
- 15 10. Verwendung nach Anspruch 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Haftklebeband zur Verklebung auf Autolacken eingesetzt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/12546

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09J133/06 C09J4/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 188 802 A (AVERY DENNISON CORP) 20 March 2002 (2002-03-20) claims 1-12	1-9
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 115 (C-0696), 5 March 1990 (1990-03-05) & JP 01 315409 A (SEKISUI CHEM CO LTD), 20 December 1989 (1989-12-20) abstract	1-5, 7-9
X	EP 1 097 978 A (MINNESOTA MINING & MFG) 9 May 2001 (2001-05-09) examples	1-6
X	WO 95/13328 A (MINNESOTA MINING & MFG) 18 May 1995 (1995-05-18) examples 1,2	1-6
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 April 2004

Date of mailing of the international search report

23/04/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Miao, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/12546

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>WO 98/24978 A (MINNESOTA MINING & MFG) 11 June 1998 (1998-06-11) claim 3</p> <p>-----</p>	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/12546

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1188802	A	20-03-2002	US 5817426 A EP 1188802 A2 AU 7624998 A CA 2274053 A1 DE 69714284 D1 EP 0942940 A1 WO 9824825 A1 US 6293037 B1	06-10-1998 20-03-2002 29-06-1998 11-06-1998 29-08-2002 22-09-1999 11-06-1998 25-09-2001
JP 01315409	A	20-12-1989	NONE	
EP 1097978	A	09-05-2001	EP 1097978 A1 AU 692494 B2 AU 1054495 A BR 9408031 A CA 2174973 A1 DE 69429998 D1 DE 69429998 T2 DE 69433554 D1 EP 0728166 A1 JP 9505103 T US 5883149 A WO 9513331 A1 US 5620795 A US 5683798 A US 5654387 A US 5756584 A US 6126865 A US 5602221 A US 5708110 A US 5616670 A US 5708109 A	09-05-2001 11-06-1998 29-05-1995 17-12-1996 18-05-1995 04-04-2002 31-10-2002 18-03-2004 28-08-1996 20-05-1997 16-03-1999 18-05-1995 15-04-1997 04-11-1997 05-08-1997 26-05-1998 03-10-2000 11-02-1997 13-01-1998 01-04-1997 13-01-1998
WO 9513328	A	18-05-1995	AU 680957 B2 AU 7968294 A BR 9408007 A CA 2174523 A1 DE 69412507 D1 DE 69412507 T2 EP 0729494 A1 JP 9505095 T WO 9513328 A1	14-08-1997 29-05-1995 03-12-1996 18-05-1995 17-09-1998 15-04-1999 04-09-1996 20-05-1997 18-05-1995
WO 9824978	A	11-06-1998	AU 2428897 A AU 4997797 A CA 2259081 A1 EP 0891450 A1 US 2002004135 A1 WO 9824859 A1 WO 9824978 A1 US 2003091815 A1	29-06-1998 29-06-1998 11-06-1998 20-01-1999 10-01-2002 11-06-1998 11-06-1998 15-05-2003

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/12546

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09J133/06 C09J4/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EP0-Internal, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 188 802 A (AVERY DENNISON CORP) 20. März 2002 (2002-03-20) Ansprüche 1-12	1-9
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 115 (C-0696), 5. März 1990 (1990-03-05) & JP 01 315409 A (SEKISUI CHEM CO LTD), 20. Dezember 1989 (1989-12-20) Zusammenfassung	1-5, 7-9
X	EP 1 097 978 A (MINNESOTA MINING & MFG) 9. Mai 2001 (2001-05-09) Beispiele	1-6
X	WO 95/13328 A (MINNESOTA MINING & MFG) 18. Mai 1995 (1995-05-18) Beispiele 1,2	1-6
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. April 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

23/04/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Miao, K

INTERNATIONAL RESEARCH REPORT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/12546

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>WO 98/24978 A (MINNESOTA MINING & MFG)</p> <p>11. Juni 1998 (1998-06-11)</p> <p>Anspruch 3</p> <p>-----</p>	1-6

INTERNATIONAL RESEARCH REPORT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/12546

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1188802	A	20-03-2002	US 5817426 A 06-10-1998
		EP 1188802 A2 20-03-2002	
		AU 7624998 A 29-06-1998	
		CA 2274053 A1 11-06-1998	
		DE 69714284 D1 29-08-2002	
		EP 0942940 A1 22-09-1999	
		WO 9824825 A1 11-06-1998	
		US 6293037 B1 25-09-2001	
JP 01315409	A	20-12-1989	KEINE
EP 1097978	A	09-05-2001	EP 1097978 A1 09-05-2001
		AU 692494 B2 11-06-1998	
		AU 1054495 A 29-05-1995	
		BR 9408031 A 17-12-1996	
		CA 2174973 A1 18-05-1995	
		DE 69429998 D1 04-04-2002	
		DE 69429998 T2 31-10-2002	
		DE 69433554 D1 18-03-2004	
		EP 0728166 A1 28-08-1996	
		JP 9505103 T 20-05-1997	
		US 5883149 A 16-03-1999	
		WO 9513331 A1 18-05-1995	
		US 5620795 A 15-04-1997	
		US 5683798 A 04-11-1997	
		US 5654387 A 05-08-1997	
		US 5756584 A 26-05-1998	
		US 6126865 A 03-10-2000	
		US 5602221 A 11-02-1997	
		US 5708110 A 13-01-1998	
		US 5616670 A 01-04-1997	
		US 5708109 A 13-01-1998	
WO 9513328	A	18-05-1995	AU 680957 B2 14-08-1997
		AU 7968294 A 29-05-1995	
		BR 9408007 A 03-12-1996	
		CA 2174523 A1 18-05-1995	
		DE 69412507 D1 17-09-1998	
		DE 69412507 T2 15-04-1999	
		EP 0729494 A1 04-09-1996	
		JP 9505095 T 20-05-1997	
		WO 9513328 A1 18-05-1995	
WO 9824978	A	11-06-1998	AU 2428897 A 29-06-1998
		AU 4997797 A 29-06-1998	
		CA 2259081 A1 11-06-1998	
		EP 0891450 A1 20-01-1999	
		US 2002004135 A1 10-01-2002	
		WO 9824859 A1 11-06-1998	
		WO 9824978 A1 11-06-1998	
		US 2003091815 A1 15-05-2003	